

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10121012
PUBLICATION DATE : 12-05-98

APPLICATION DATE : 21-10-96
APPLICATION NUMBER : 08278101

APPLICANT : SUMITOMO BAKELITE CO LTD;

INVENTOR : TAKEDA TOSHIRO;

INT.CL. : C09J 9/02 C08K 13/06 C09C 3/06 C09J 11/00 C09J163/00 H01L 21/52 //(C08K 13/06 , C08K 9:02 , C08K 7:16 , C08K 3:08 , C08K 5:54), (C09J163/00 , C09J161:06)

TITLE : CONDUCTIVE RESIN PASTE AND SEMICONDUCTOR DEVICE PREPARED USING THE SAME

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a conductive resin paste which possesses good electrical conductivity and wet-spreadability and has low ionic impurity content by incorporating a spherical silver powder, an epoxy resin, an org. filler, and γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane as indispensable ingredients.

SOLUTION: This conductive resin paste comprises: 30 to 80wt.% spherical silver powder having an average particle diameter of not more than 5 μ m; 5 to 30wt.% org. filler, with an average particle diameter of 5 to 30 μ m, having thereon a metallic surface coating; and 0.01 to 8wt.% γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane(GTS). The epoxy resin is liq. at room temp. Pref., the org. filler is made of a thermosetting resin, such as an epoxy resin. A carbonized filler and carbon are also pref. Metals usable for the metallic coating include gold, silver, nickel, and copper. For GTS, a methoxy group as the terminal group is demethanolized upon heating to cause self-condensation, offering high heat resistance. Solder, when heated to a temp. above the m.p. (350°C), becomes liq., making it impossible to conduct soldering. By contrast, in the case of GTS, bonding can be carried out even at a temp. of 350°C or above in one to 2min.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-121012

(43)公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 J 9/02

C 0 9 J 9/02

C 0 8 K 13/06

C 0 8 K 13/06

C 0 9 C 3/06

C 0 9 C 3/06

C 0 9 J 11/00

C 0 9 J 11/00

163/00

163/00

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平8-278101

(22)出願日

平成8年(1996)10月21日

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72)発明者 村山 竜一

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72)発明者 松田 豊

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

(72)発明者 大久保 光

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 導電性樹脂ペースト及びこれを用いて製造された半導体装置

(57)【要約】

【課題】 良好な低弾性率を有しながら塗布作業性に優れる半導体素子接着用樹脂ペーストを提供する。

【解決手段】 金属皮膜をした有機フィラー、エポキシ樹脂、球状銀粉、及び γ -グリシドキシトリメトキシシランを必須成分として、該成分中に有機フィラーが50～30重量%、球状銀粉が30～80重量%、 γ -グリシドキシドキシトリメトキシシラン0.01～8重量%含まれていることを特徴とする半導体素子接着用樹脂ペースト及びこれを用いて製造された半導体装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の球状銀粉、(B) 室温で液状のエポキシ樹脂、(C) 表面に金属被膜を施した平均粒径が $5\sim 30\mu\text{m}$ の有機フィラー及び(D) γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを必須成分として、該成分中に銀粉(A)が30～80重量%、表面に金属被膜を施した有機フィラー(C)が $5\sim 30$ 重量%、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(D)を0.01～8重量%含まれていることを特徴とする導電性樹脂ペースト。

【請求項2】 (A) 平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の球状銀粉、(B) 室温で液状のエポキシ樹脂、(C) 表面に金属被膜を施した平均粒径が $5\sim 30\mu\text{m}$ の有機フィラー及び(D) γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを必須成分として、該成分中に銀粉(A)が30～80重量%、表面に金属被膜を施した有機フィラー(C)が $5\sim 30$ 重量%、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(D)を0.01～8重量%含まれてなる導電性樹脂ペーストを用いて製造された半導体装置。

【請求項3】 表面に金属被膜を施した有機フィラーがカーボンである請求項1記載の導電性樹脂ペースト。

【請求項4】 表面に金属被膜を施した有機フィラーがカーボンである導電性樹脂ペーストを用いて製造された請求項2記載の半導体装置。

【請求項5】 表面に金属被膜を施した有機フィラーがフェノール樹脂またはそれをカーボン化した粒子である請求項1記載の導電性樹脂ペースト。

【請求項6】 表面に金属被膜を施した有機フィラーがフェノール樹脂またはそれをカーボン化した粒子である導電性樹脂ペーストを用いて製造された請求項2記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はIC、LSI等の半導体素子を金属フレーム等の基板に接着させる半導体素子接着用樹脂ペースト及びこれを用いて製造された半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体装置組立において、半導体素子を金属フレームに接着させる工程、いわゆるダイボンディング工程において、これまで金-シリコン共晶に始まり、半田、樹脂ペーストと推移してきた。現在では主にIC、LSIの組立においては導電性樹脂ペーストを、トランジスタ、ダイオードなどのディスクリートにおいては半田を使用している。

【0003】IC、LSI等の半導体装置においてはその半導体素子の面積が大きいことから半田に対してより低応力性が高い樹脂ペーストを使用する方法が行われている。しかしこの樹脂ペーストはエポキシ樹脂中にフレーク状の銀粉が分散されている。導電性樹脂ペーストを

用いる方法では近年の半導体装置では半導体素子と金属フレームの間の電導性に関する要求は低い。なぜならば近年の半導体装置では半導体素子や半導体装置のデザインの進歩に伴い、アースを取るために半導体素子の裏面から金属フレームに電気を流す構造に必ずしもなっていない。また導電性樹脂ペーストを通して電気を流すにしてもIC、LSIでは電流が2～3mA程度の電流である。この程度の電流では樹脂中に金属粉が分散している従来の導電性樹脂ペーストでも対応ができていた。

【0004】導電性樹脂ペースト対し半田は導電性や接着性に優れ、価格も安価である。この半田を主に使用しているダイオード、トランジスタ等のディスクリートではその製品の構造上半導体素子と金属フレームの間で電気を流す必要がある。しかし近年の環境問題から半田に使用している鉛を使わない方向に各半導体メーカーが動いており、更に半田を使用する際には必要なフラックスの洗浄工程が減ることによるコスト削減からIC、LSIに使用している導電性樹脂ペーストを使用したディスクリートを開発使用としているが、半導体装置に流れる電流が2～3A程度の大電流が流れる製品もあり、従来の導電性樹脂ペーストでは満足する導電性を得ることができなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は良好な低弾性率を有しながら塗布作業性に優れる半導体素子接着用樹脂ペースト及びこれを用いて製造された半導体装置を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は(A) 平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以下の球状銀粉、(B) 室温で液状のエポキシ樹脂、(C) 表面に金属被膜を施した平均粒径が $5\sim 30\mu\text{m}$ の有機フィラー（以下有機フィラー）及び(D) γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを必須成分として、該成分中に銀粉(A)が30～80重量%、表面に金属被膜を施した有機フィラー(C)が $5\sim 30$ 重量%、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(D)を0.01～8重量%含まれていることを特徴とする導電性樹脂ペースト及び上記の導電性樹脂ペーストを用いて製造された半導体装置に関するものである。

【0007】また上記の半導体樹脂ペーストの有機フィラーがカーボンであることを特徴とする導電性樹脂ペースト及び上記の導電性樹脂ペーストを用いて製造された半導体装置に関するものであり、更に上記の半導体樹脂ペーストの有機フィラーがフェノール樹脂またはそれをカーボン化した粒子であることを特徴とする導電性樹脂ペースト及び上記の導電性樹脂ペーストを用いて製造された半導体装置に関するものである。

【0008】本発明で用いる有機フィラーはその平均粒径が $5\sim 30\mu\text{m}$ であることが望ましい。平均粒径が $5\mu\text{m}$ より小さいと半導体素子と金属フレーム間に十分な

導電性が得られず導電性樹脂ペーストの粘度が高くなり、塗布作業性が悪化する。また30 μ mより大きいと塗布作業に使用するニードルが詰まってしまう。その形状としては球状が望ましい。フィラーの形状が球状が望ましいのは球状はフレーク状や多角形状の様な形状に比べ単位重量に対し表面積が小さくなるため粘度が低くなる。よってより多くのフィラーを配合することができる。より多くのフィラーを配合できることは半導体素子と金属フレーム間の導電性を良くさせる。

【0009】更にこのフィラーの材質は有機物が望ましい。有機物はエポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂等の熱硬化性樹脂が好ましい。更にこれらの耐熱性を高めるため焼成してカーボン化したものやカーボンも更に好ましい。逆に有機物で望ましくないのはポリエステル、ポリスチレンなどの熱可塑性樹脂である。熱可塑性樹脂は耐熱性がないため導電性樹脂ペーストに使用するエポキシ樹脂の通常の硬化温度120～200度に耐えることができずに変形してしまうことにより本来の目的である半導体素子と金属フレーム間の充分に導電性を得ることはできない。また材質を有機物としたのは無機物例えば金属では導電性樹脂ペーストを三本ロールで作成する際につぶれてしまってその形状を維持できないため作成した導電性樹脂ペーストの粘度が高くなり充分に混練できなかつたり、セラミックでは絶縁性が高く、同様に金属皮膜を施しても導電性が有機物にした場合より低下するため、適さない。

【0010】有機フィラーの添加量は5重量%より少ないと充分な導電性を得ることができない。また30重量%を越えると撚り性が悪化する。有機フィラーの表面に皮膜を施す金属は例えば、金、銀、ニッケル、銅等があり、それらを1種類または2種類以上使用できるが特に限定しない。

【0011】本発明に用いる銀粉は平均粒径が5 μ m以下であることが望ましい。形状が球状なのは上記の有機フィラーと同様により多くのフィラーを配合できるからである。平均粒径が5 μ m以下としたのはそれよりも大きいとより多くの銀粉が配合できるがチキソ性が著しく低下するため銀粉および有機フィラーの分離、沈降が発生し、均一の導電性が得ることが非常に困難になる。

【0012】本発明に用いるエポキシ樹脂は常温で液状のものに限定しているが、常温で液状でないと銀粉との混練において、溶剤をより多く必要とする。溶剤は気泡発生の原因となり、硬化物の接着強度を低下させてしまう。本発明に用いるエポキシ樹脂として例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラックとエポクロヒドリンとの反応で得られるポリグリシジルエーテルで常温のもの、ビニルシクロヘキサジエポキシド、ジシクロペンタジエポキシド、アリサイクリックジエポキシアジペイドの様な脂環式エポキシ、更にn-ブチルグリシジルエーテル、パーサティック酸グリシ

ジルエステル、スチレンオキサイドフェニルグリシジルエーテル、ブチルフェニルグリシジルエーテル、クレグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエポキシドの様な通常エポキシ樹脂の希釈剤として用いられるものがある。

【0013】本発明に用いる α -グリシドキシプロピルトリメトキシシランはその末端のメトキシ基が加熱することにより脱メタノール化することにより自己縮合することによってより高い耐熱性を得ることができる。これは本発明の導電性樹脂ペーストが半田の代替として使用する場合より大きな利点である。半田はその融点(約350度付近)を越えると液状になり、それ以上では接着することはできなくなるが α -グリシドキシプロピルトリメトキシシランを加えることにより導電性樹脂ペーストは350度以上でも1～2分以内であれば接着強度は低下するものの半田のように液状になり接着できなくなることはない。

【0014】本発明において硬化剤として用いるのは活性水素を分子内に持った化合物が望ましい。この様な化合物にはフェノール類(例えばビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAP、ビスフェノールS、ビスフェノールZ、ジメチルビスフェノールA、ジメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、ビフェノール、テトラメチルビフェノール、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシベンゾフェノン、*o*-ヒドロキシフェノール、*m*-ヒドロキシフェノール、*p*-ヒドロキシフェノール、フェノールノボラックやオルソクレゾールノボラック等のポリフェノール類、トリヒドロキシフェニルメタンやトリヒドロキシフェニルメタン等のトリスフェノール類)、一級アミン、ポリアミン類、イミゾール等が挙げられる。またこれらは単独でも2種類以上を混合して用いても良い。更に本発明の樹脂組成物には必要に応じて硬化促進剤、顔料、消泡剤などの添加剤を用いることができる。本発明の製造方法は例えば各成分を予備混練した後、三本ロールを用いて混練し、ペーストを得て真空中脱泡することなどがある。

【0015】

【実施例】以下に本発明を実施例で具体的に説明する。

【0016】実施例1～14

ビスフェノールAとエポクロヒドリンとの反応により得られるジグリシジルエーテル(エポキシ当量180で常温で液状、以下エポキシ樹脂)、希釈剤としてクレグリシジルエーテル(以下CGE)、硬化剤としてフェノールノボラック(水酸基当量110)、2-フェニル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ)、 α -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(GPT)、更に平均粒径2、4 μ mの銀粉及び平均粒径5、17、28 μ mの表面にニッケル(F1)、ニッケル-金(F2)、ニッケル-銀(F3)を皮膜したフェノール樹

脂、ニッケル金を皮膜した比重1.45の焼成したフェノール樹脂(F4)を表1に示す割合で配合し、3本ロールで混練して導電性樹脂ペーストを得た。この導電性樹脂ペーストを真空チャンバーにて2mmHgで30分脱泡後、以下に示す方法により各種性能を評価した。評価結果を表1に示す。

【0017】

【表1】

表1		実施例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
配合	エポキシ	9	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	CGE	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	フェノール樹脂	6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	2E4MZ														
	GPT	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5	7	3	0.5	7.5
	F1 (平均粒径 6 μ m)				19										
	F1 (平均粒径 17 μ m)	7	19	28			19	19				29	7	19	19
	F1 (平均粒径 28 μ m)					19									
	F2 (平均粒径 17 μ m)								19						
	F3 (平均粒径 17 μ m)									19					
特性	F4 (平均粒径 17 μ m)										19				
	銀粉 (平均粒径 2 μ m)	70	60	62	60	60		60	60	60	60	31	78	60	60
	銀粉 (平均粒径 4 μ m)						60								
	粘度 初期	350	280	212	182	210	178	150	260	224	260	224	260	224	224
	3E-05	4E-03	5E-05	7E-05	7E-05	8E-03	7E-05	3E-05	5E-05	9E-05	1E-05	8E-05	8E-05	9E-05	9E-05
	1E-02	2E-02	2E-02	2E-02	1E-02	2E-02	1E-02	2E-02	1E-02	2E-02	2E-02	1E-02	2E-02	1E-02	2E-02
	850	740	920	1020	890	1050	980	870	820	930	1030	930	930	990	1020
	350℃熱時接着強度														
	拡がり性														
	総合評価														

OV: 120℃オープン中、60分硬化

厚み30 μ mに塗布し、120℃オープン中で60分間硬化した後の硬化物の体積抵抗率を測定した。

垂直体積抵抗率: 銅フレーム上にペーストをペースト塗布し、2×2mmの銅板を120℃オープン中で60分間硬化した後の銅板表面と銅フレームの間の電圧を求め、そこから硬化物の垂直体積抵抗率を算出した。

350℃熱時接着強度: 2mm角のシリコンチップをペーストを用いて銅フレームにマウントし180℃オープン中で60分間硬化した。硬化後、プッシュプルゲージを用い350℃での熱時ダイシェア強度を測定した。

拡がり性: 銅フレームにペーストを塗布し、室温に1時間放置してシリコンチップをマウントした時にチップの端までペーストが広がるかを評価した。

総合評価: 粘度、体積抵抗率及び熱時接着強度の全てを良好なものを○、1つでも不満足なものを×とした。

【0019】比較例1～11

表2に示す配合割合で実施例と全く同様にして導電性樹脂ペーストを作製した。

【0020】

【表2】

【0018】粘度: E型粘度計(3°コーン)を用い、25℃、2.5rpmでの測定値。

体積抵抗率: スライドガラス上にペーストを幅4mm、

表2

配合	成分	wt %	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
			23	4	8	9	9	10	5	8	8	8	8
合	CGE	wt %	15	3	3	3	3	5	2	3	3	3	3
	7E/10E	wt %	8	1	3	6	6	6	4	5	5	5	5
	GPT	wt %	6	1	3	3	5	5	10	5	5	5	5
	F1 (平均粒径 1.7 μ m)	wt %	28	6	19	2	40	19	19	19			19
特性	F1 (平均粒径 3 μ m)	wt %											
	F1 (平均粒径 4.2 μ m)	wt %									19		
	シリカ (平均粒径 1.7 μ m)	wt %										19	
	銀粉 (平均粒径 2 μ m)	wt %	20	85		75	37	60	60	60	60	60	
特性	銀粉 (平均粒径 8 μ m)	wt %			60								
	フレーク状銀粉	wt %											60
	粘度 初期	P S	78	820	104	254	320	250	174	760	154	280	788
	体積抵抗率	Ω -cm	2E-03	4E-05	4E-04	8E-05	7E-05	6E-05	7E-05	2E-04	1E-04	1E-04	1E-04
特性	垂直体積抵抗率	Ω -cm	5E-01	1E-02	1E-01	2E-01	3E-02	3E-02	3E-01	2E-01	5E-02	3E-01	4E-01
	350°C熱時接着強度	gf	910	850	880	920	760	250	1100	890	450	740	820
	拡がり性		○	×	○	×	×	○	○	×	×	○	×
	総合評価		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

【0021】比較例1では、平均粒径が2 μ mの球状銀粉を20重量%しか添加しなかったところ導電性が低下した。比較例2では、平均粒径が2 μ mの球状銀粉を85重量%添加したところ導電性は良好なものの粘度が高く、拡がり性が低下した。比較例3では、平均粒径8 μ mの球状銀粉を添加したところ粘度が低くなり、有機フィラーおよび銀粉の沈降、分離の発生により十分な導電性が得られなかった。比較例4では、有機フィラーを2重量%しか添加しなかった場合、導電性、拡がり性が低下する。比較例5では、有機フィラーを40重量%添加した場合、導電性は良好だが拡がり性が悪化する。比較例6では、GPTを添加しなかった場合、導電性、拡がり性は良好だが接着強度が低下する。比較例7では、GPTを10重量%添加した場合、硬化の時にGPTから発生したガスによりチップとの密着が低下し、導電性特に垂直体積抵抗率が著しく低下する。比較例8では、有機フィラーの平均粒径を3 μ mにした場合、粘度が著しく高くなることにより、拡がり性が低下した。比較例9では、平均粒径4.2 μ mの有機フィラーを使用すると導電性は良好だが拡がり性が低下し、また粒径が大きいためにチップとの密着が悪く接着強度が低下した。比較例10では、有機フィラーの変わりに金-ニッケルを皮膜したシリカを用いたところ導電性が低下した。比較例11では、銀粉を球状からフレーク状にしたところ粘度が高くなり、拡がり性が低下した。

【0022】

【発明の効果】本発明の導電性樹脂ペーストは半導体素子と金属フレーム間の導電性が良好で、尚かつダイボンディング時のペーストの濡れ拡がり性が良好で、更にナトリウム、塩素などのイオン性不純物が少なく銅、42合金等の金属フレーム、セラミック基板、ガラスエポキシ等の有機基板へのIC、LSI等の半導体素子の接着に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 L 21/52

H 0 1 L 21/52

E

// (C O S K 13/06

9:02

7:16

3:08
5:54)
(C O 9 J 163/00
161:06)

(72)発明者 竹田 敏郎
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ベークライト株式会社内